

Solvent extraction process for the selective extraction of palladiumPatent Number: ☐ US4331634

Publication date: 1982-05-25

Inventor(s): SHANTON KENNETH J; GRANT RICHARD A

Applicant(s):: MATTHEY RUSTENBURG REFINES

Requested Patent: ☐ DE2901733Application
Number: US19800207703 19801117

Priority Number(s): GB19780001819 19780117

IPC Classification: C01G55/00

EC Classification: C01G55/00B, C22B3/00D2B2C2, C22B3/00D2B4, C22B3/00D2H4, C22B3/00D2M4,
C22B11/04Equivalents: CA1122016, ☐ FR2414479, ZA7900175

Abstract

The separation and purification of palladium present in aqueous solutions which also contain other platinum group metals is accomplished by a process which involves contacting an acidic aqueous solution containing the palladium and other platinum group metals with an organic phase containing an oxime extractant and an anionic phase transfer material substantially soluble in the organic phase and substantially insoluble in the aqueous solution, and removing from contact with the acidic solution the organic phase containing substantially all of the palladium.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Pat ntschrift
⑪ DE 2901733 C2

⑳ Aktenzeichen: P 29 01 733.2-24
㉑ Anmeldetag: 17. 1. 79
㉒ Offenlegungstag: 19. 7. 79
㉓ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 16. 7. 87

⑤1 Int. Cl. 4:

C22B 11/04

3116

DE 2901733 C2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
17.01.78 GB 1819-78

⑦3 Patentinhaber:
Matthey Rustenburg Refiners (Pty) Ltd.,
Johannesburg, ZA

⑦4 Vertreter:
Walter, H., Pat.-Anw., 8000 München

⑦2 Erfinder:

Shanton, Kennetz John, Sonning Common, Reading,
Berkshire, GB; Grant, Richard Alasdhair, Uxbridge,
Middlesex, GB

⑤6 Im Prüfungsverfahren entgegengehaltene
Druckschriften nach § 44 PatG:

DE-OS	27 26 557
US	40 41 126
US	39 67 956
US	34 37 431

⑤4 Verfahren zur Extraktion von Palladium aus sauren wässrigen Metallsalzlösungen

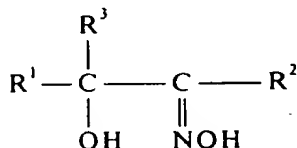
DE 2901733 C2

E

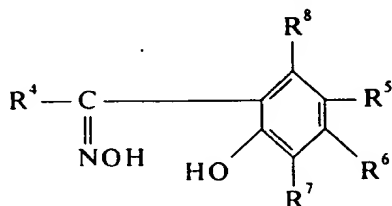
Patentansprüche

1. Verfahren zur Extraktion von Palladium aus sauren wäßrigen Metallsalzlösungen unter Kontaktierung der wäßrigen Lösung mit einer organischen Phase, aus

a) einem Hydroxioxim ausgewählt aus α Hydroxioximen mit der allgemeinen Formel:



und o-Hydroxyphenyloximen mit der allgemeinen Formel



wobei R^1 , R^2 , R^3 und R^4 gleich oder unterschiedlich sind und Wasserstoff-, Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Alkaryl- und substituierte Alkyl-, Aryl-, Aralkyl- und Alkarylgruppen sein können, wobei der Substituent inert gegenüber den Reaktionsbedingungen der Palladiumlösungsmittelextraktion ist; R^1 , R^2 und R^4 sind vorzugsweise normal- oder iso-Alkylgruppen in der Größenordnung von $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ (und am besten $\text{C}_4 - \text{C}_{10}$) oder Arylgruppen (vorzugsweise Phenyl); R^3 ist vorzugsweise Wasserstoff, R^5 , R^6 , R^7 und R^8 sind vorzugsweise alle Wasserstoff, aber sie können auch normal- oder iso-Alkylgruppen sein, vorzugsweise in der Größenordnung von $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ und substituierte normal- oder iso-Alkylgruppen, vorzugsweise in der Größenordnung von $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$, wobei der Substituent inert gegenüber den Reaktionsbedingungen der Palladiumlösungsmittelextraktion ist, und

b) einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel aus aromatischen oder aliphatischen Kohlenwasserstoffen,

Trennung der organischen Phase und der wäßrigen Phase, Strippen der organischen Phase mit starken Mineralsäuren unter Gewinnung einer gereinigten Palladiumsalzlösung, dadurch gekennzeichnet, daß zur Verminderung der Kontaktierungszeit der organischen Phase

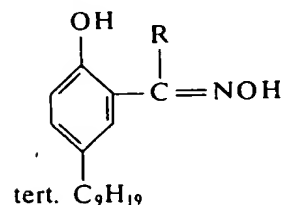
primäre, sekundäre, tertiäre oder quartäre Amine, Diamine, substituierte Aminosäuren, Pyridiniumverbindungen, tertiäre Sulfoniumverbindungen, äthoxilierte Amine, tertiäre Phosphine oder quarternäre Phosphonium- und Arsonium-Verbindungen

in einer Menge von 100 bis 2000 ppm zugesetzt werden.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein primäres Amin verwendet wird, das einen tertiären Alkylrest als Substituenten hat.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Lösung aus einem Hydroxioxim oder Hydroxyphenyloxim und einem aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffverdünnungsmittel verwendet wird.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein o-Hydroxyphenyloxim der allgemeinen Formel



worin R H_2 oder Rhenyl, vorzugsweise Methyl ist, verwendet wird.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein primäres Amin der Formel RNH_2 verwendet wird, bei dem R eine normal- oder iso- oder cycloaliphatisch-aromatische Gruppe ist oder gemischt aliphatisch und aromatisch, entweder substituiert oder nicht substituiert.

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Extraktion von Palladium aus sauren wäßrigen Metallsalzlösungen

sungen unter Kontaktierung der wäßrigen Lösung mit einer organischen Phase, wobei sich die Bestandteile dieser organischen Phase und die vorgesehenen Verfahrensschritte aus dem Gattungsbegriff des Anspruchs 1 ergeben.

Die Abtrennung und Reinigung von Palladium aus sauren Lösungen mittels Solventextraktion ist bekannt (US-PS 39 67 956). Dabei wird die palladiumhaltige Lösung mit einer organischen Phase, die Oxime, und zwar bestimmte α -Hydroxyoxime und bestimmte o -Hydroxyphenyloxime enthält, kontaktiert. Anschließend werden die organische Phase und die wäßrige Phase voneinander getrennt. Aus der abgetrennten organischen Phase wird mit starken Mineralsäuren Palladium gestrippt.

Des weiteren ist es bei der Solventextraktion von Palladium aus sauren wäßrigen Lösungen bekannt, als Extraktionsmittel primäre Amine, sekundäre Amine, tertiäre Amine, quartäre Amine und Aminoessigsäure einzusetzen (US-PS 35 47 964, US-PS 40 41 126, DE-OS 27 26 557).

Es war somit an sich zu erwarten, daß bei der Extraktion von Palladium aus sauren wäßrigen Lösungen auch Gemische von Oximen und Aminen wirksam sein werden.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein gattungsgemäßes Verfahren so auszugestalten, daß die erforderliche Kontaktzeit bzw. Kontaktierungszeit zwischen organischer Phase und wäßriger Phase erheblich verkürzt wird.

Der Lösung dieser Aufgabe dienen die Merkmale des Kennzeichnungsteiles des Anspruchs 1.

Es wurde festgestellt, daß im Rahmen der Erfindung bereits bei geringen Zusätzen von Aminen bei der Extraktion von Palladium mit dem bekannten gattungsbildenden Verfahren die erforderliche Kontaktzeit bzw. Kontaktierungszeit zwischen organischer Phase und wäßriger Phase erheblich verkürzt wird, was eine aufgrund des Standes der Technik überraschende und nicht vorhersehbare Wirkung ist.

In den Unteransprüchen sind bestimmte Verbindungen angegeben, deren Verwendung bei dem erfindungsgemäßen Verfahren besonders vorteilhaft ist.

Die Erfindung ist nachfolgend anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Dieses Beispiel zeigt die Wirksamkeit des Zusatzes von verschiedenen Aminen oder quarternären Ammoniumverbindungen im Verhältnis zu der Palladiumextraktion mit dem Oxim SME 529, ein o -Hydroxyphenyloxim der allgemeinen Formel gemäß Anspruch 4, das zehnmal mit 6M-HCl ausgewaschen wurde. Es wurde eine wäßrige Produktionspeiseflüssigkeit mit folgender Zusammensetzung verwendet:

	Gramm/Liter
Pt	50,0
Pd	10,00
Rh	2,90
Ru	3,26
Os	0,01
Ir	0,63
Ni	5,0
Cu	1,8
andere Muttermetalle	1,0

Die zahlenmäßigen Ergebnisse ergeben sich aus Fig. 1 und sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt. Alle Ergebnisse wurden bei einer Arbeitstemperatur von 45°C erhalten. In der Tabelle und in Fig. 1 bedeuten:

1. Tertiäre Amine, vorwiegend Trioctylamin in der Größenordnung von $C_8 - C_{10}$. Annäherndes Molekulargewicht = 393,
2. quaternäre Verbindungen, vorwiegend Methyl-tri- n -alkyl-ammoniumchlorid, eine quaternäre Verbindung, die vorwiegend $C_8 - C_{10}$ normal-Alkylgruppen hat. Annäherndes Molekulargewicht = 443,
3. eine quaternäre Ammoniumverbindung (Tri- n -octyl- n -decyl-ammoniumchlorid), worin N normal-aliphatische Substituenten hat, vorwiegend C_8 . Annäherndes Molekulargewicht = 529,
4. ein primäres Amin, worin N einen tertiären Alkyl-Substituenten hat, d. h. $t-C_{18-22}H_{37-45}NH_2$. Annäherndes Molekulargewicht = 296,
5. ein tertiäres Amin, Tri-iso-octylamin, mit einem Molekulargewicht annähernd 353,
6. ein sekundäres Amin mit einem Molekulargewicht in der Größenordnung von 353—395,
7. n -Octylamin mit dem Molekulargewicht von 129; man sieht, daß n -Octylamin (mit einem niedrigen Molekulargewicht) und Tributylphosphat, das nur für vergleichende Zwecke getestet wurde, im allgemeinen nicht erfolgreich beim Beschleunigen der Reaktionsgeschwindigkeit sind.

		Minuten											
		0	10	15	20	30	40	50	60	80	120	180	
		Palladiumkonzentration in der wäßrigen Phase (ppm)											
5	a) SME 529 allein (frisch)	10 000	—	—	—	1 170	220	47	—	—	—	—	
10	b) SME 529 allein 10× gewaschen	10 000	—	—	—	—	—	—	—	1 100	297	117	
	c) SME 529 (10× gewaschen) plus:												
	2 (1400 ppm)	10 000	468	—	68	38	28	—	—	—	—	—	
15	3 (1480 ppm)	10 000	664	—	63	45	45	—	—	—	—	—	
	4 (830 ppm)	10 000	127	59	42	42	36	—	—	—	—	—	
20	1 (1100 ppm)	10 000	2 145	—	167	45	44	—	—	—	—	—	
	6 (1040 ppm)	10 000	763	—	96	51	42	—	—	—	—	—	
25	5 (990 ppm)	10 000	1 154	—	109	51	46	—	—	—	—	—	
	N-Octylamin (360 ppm)	10 000	6 847	—	4 685	3 257	2 720	—	—	—	—	—	
30	Tributylphosphat (745 ppm)	10 000	7 200	—	5 704	4 369	3 697	—	—	—	—	—	

Beispiel 2

35 Eine Konzentrationsreihe von Tri-n-Octylamin (Molekulargewicht 353) wurde verwendet, um die Abhängigkeit des beschleunigenden Effekts auf die Molarität des zugefügten Amins einzuschätzen. Die Bedingungen waren andererseits wie in Beispiel 1 beschrieben mit dem Oxim SME 529 als Hauptextraktionsmittel, vorhanden in einer Stärke von 15 Vol.-% in Solvesso 150. Die Ergebnisse waren wie in Fig. 2 aufgezeigt. Das Hinzufügen von 2000 ppm Tri-n-octylamin (d. h. 0,0057 M) reduziert die Berührungszeit von 180 auf 10 Minuten für die

40 Palladiumkonzentration, die von 10 000 auf (annähernd) 100 ppm reduziert werden soll.
Das Auswaschen des Palladiums aus der organischen Phase erfolgt vorzugsweise mit einer angesäuerten Lösung, die eine Stärke in der Größenordnung von 3N–12N hat. Passende Säuren, die verwendet werden können, sind wäßrige Lösungen von Schwefelsäure, Perchlorsäure, Salzsäure oder Salpetersäure.

45 Für die Sicherstellung einer entsprechenden Berührung des Hydroxioximlösungsmittels mit der sauren Lösung können bekannte Techniken verwendet werden. Wenn der Vorgang auf einer großen Waagschale durchgeführt wird, kann eine mehrstufige Gegenstromextraktionskolonne verwendet werden ("The Design of a simple Mixer-Settler" von Williams, Lowes & Tanner; Transactions of the Institution of Chemical Engineers, Ausgabe 36, 1958, Seiten 464–475 und "Design of Large Scale Mixer Settlers" von Lott, Warwick & Scuffham; Transactions of SME Ausgabe 252, März 1972). Alternativ können die beiden Phasen heftig miteinander gemischt

50 werden durch Schütteln, Rühren usw.
Die organische Phase, die im wesentlichen das gesamte vorkommende Palladium in Verbindung mit dem verwendeten Oxim enthält, kann normalerweise mit physikalischen Methoden wiedergewonnen werden, sowie die Phasentrennung ganz deutlich ist.

Die vorliegende Erfindung läßt sich anwenden für einen Vorgang in einer einzelnen mehrstufigen Gegenstromextraktionskolonne.

55 Primäre Amine, die als anionische Phasenüberträgerkatalysatoren bei der Erfindung verwendet werden können, sind die des Types RNH_2 , wobei R normal-, iso- oder cycloaliphatisch, aromatisch oder gemischt aliphatisch und aromatisch, entweder substituiert oder nicht substituiert sein kann. Vorzüglich geeignete R-Gruppen sind verzweigt-kettige Alkylreste, die dem Amin ein Molekulargewicht verleihen von mindestens

60 150. Verzweigt-kettige Alkylgruppen in der Größenordnung von C_{10} bis C_{25} werden bevorzugt.
Sekundäre Amine, wie sie bei der Erfindung verwendet werden können, sind die R-Gruppen, und sie sind gleich oder unterschiedlich und können aliphatisch, aromatisch oder gemischt aliphatisch und aromatisch, entweder substituiert oder nicht substituiert sein, oder sie können beide zusammen einen aliheterocyclischen Ring mit dem N-Atom bilden. Bevorzugte R-Gruppen sind Alkylreste in der Größenordnung von C_6 bis C_{12} . Isoalkyl- und Cycloalkylgruppen können jedoch auch verwendet werden, und R kann deshalb aus der Gruppe

65 stammen, die die normal- und iso- und Cyclo-Isomeren der Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl-, Decyl-, Undecyl- und Dodecyl-Alkylgruppen enthält.

Beispiele für kommerziell verfügbare sekundäre Amine, die verwendet werden können, sind:

- a) n-Dodecyl-(Trialkylmethyl-)amin, ein sekundäres Amin mit einem Molekulargewicht in der Größenordnung von 351-393),
 b) n-Lauryl-(Trialkylmethyl-)amin (lauryl = dodecyl), ein sekundäres Amin mit einem Molekulargewicht in der Größenordnung von 353-395,
 c) ein Gemisch sekundärer Amine.

5

Verwendbare tertiäre Amine sind vorzugsweise vom Typ R_3N , worin die R-Gruppen gleich oder unterschiedlich sind, aber aliphatisch. Bevorzugte R-Gruppen sind normal-Alkylreste in der Größenordnung von C_6-C_{12} . Isoalkyl- und Cycloalkylgruppen können jedoch auch verwendet werden, und R kann deshalb auch aus der Gruppe stammen, die die normal- und iso-Isomeren von Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl-, Decyl-, Undecyl- und Dodecyl-Alkylgruppen enthält.

10

Beispiele für tertiäre Amine, die verwendet werden können, sind:

Tri-n-hexylamin
 Methyldi-n-octylamin
 Tri-n-octylamin
 Tri-iso-octylamin
 Tri-n-heptylamin
 Tri-iso-heptylamin
 Tri-n-nonylamin
 Tri-iso-nonylamin

15

20

Aromatische, gemischt aliphatische und aromatische R-Gruppen können auch genauso verwendet werden wie aliphatische Gruppen wie die tertiären Amine und quarternären Ammoniumverbindungen. Beispiele für tertiäre Amine und quarternäre Ammoniumverbindungen sind:

25

Triphenylamin
 Tribenzylamin
 Diphenylmethylamin
 Phenyltrimethylammoniumhydroxid
 Dimethylbenzylamin
 Dimethyloctylbenzylammoniumchlorid
 Tetraoctylammoniumchlorid.

30

Beispiele für kommerziell verfügbare tertiäre Amine und quarternäre Ammoniumverbindungen, die verwendet werden können, sind:

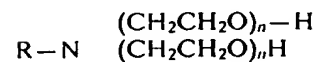
35

- a) ein Dimethyldioctadecyl-quarternäres Ammoniumchlorid,
 b) tertiäre Amine und quarternäre Ammoniumverbindungen, meist wasserunlöslich,
 c) Tri-n-alkylamin, vorwiegend C_9 , Tri-iso-octylamin,
 d) Tricaprylamin, hauptsächlich C_8-C_{10} (Capryl = Octyl),
 e) eine quarternäre Ammoniumverbindung, Methyltri-n-alkyl-ammoniumchlorid, ein quarternäres Salz mit hauptsächlich C_6-C_{10} normal-Alkylgruppen.

40

Andere Verbindungen, die für nützlich als anionische Phasenüberträgerkatalysatoren befunden wurden, umfassen substituierte Aminosäuren, z. B. N,N-Dialkylglycin, N-Methyl N-Acetyl-glycin und ähnliche niedere Aminosäuren, Pyridinverbindungen, Diamine, tertiäre Sulfonverbindungen wie $[(C_8H_{17})_2S^+CH_3]_2SO_3^-$ äthoxilierte tertiäre Amine, z. B.

45



50

wobei n z. B. 1,5 oder 10 sein kann, tertiäre Phosphine wie Trioctylphosphin und quarternäre Phosphonium und Arsoniumverbindungen wie Hexadecyltri-n-butylphosphoniumchlorid oder Tetraphenylarsoniumchlorid.

Man nimmt an, daß anionische Phasenüberträgerkatalysatoren, die beim Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendet werden, Palladium als einen anionischen Stoff, z. B. $[PdCl_4]^{2-}$, in die organische Phase übertragen und dabei die Größe der Ausbeute durch das Oxim vermehren, daß dann der Katalysator die freigewordenen Chloridionen in die wäßrige Phase zurückführt und verfügbar für die weitere Übertragung von Palladium wird.

55

Das Palladium wird zurückgewonnen, wie vorhergehend beschrieben, nach dem Stand der Technik aus der früheren US-PS 39 67 956, aus der sauren Waschlösung, wobei eine Anionenaustauschermethode angewendet wird, und man fand heraus, daß eine sehr gut geeignete Technik die ist, die Palladium enthaltende Lösung durch eine Anionenaustauschersäule zu schicken. Palladium kann dann aus der Säure eluiert werden bei Verwendung einer Ammoniak/Ammoniumchlorid-Lösung. Das Palladium verläßt die Säule als das Tetraminon $Pd(NH_3)_4^{2+}$. Die Tetraminlösung wird dann mit Salzsäure angesäuert, um $Pd(NH_3)_2Cl_2$ zu bilden, das ein unlösliches gelbes Salz ist. Kupfer bleibt an diesem Punkt in Lösung.

60

65

Reines Palladium kann aus dem unlöslichen Salz $Pd(NH_3)_2Cl_2$ durch Reduktion erhalten werden. Passende Reduktionsmittel sind Äthylen, Formaldehyd, Oxalat, Formiat, Hydrazin und Wasserstoff unter Druck. Eine

alternative Reduktionsmethode zum Metall ist das Rösten des Feststoffes mit anschließender Reduktion mit Wasserstoff.

Bei Verwendung dieser Technik wird von den vorhandenen Metallen der Platingruppe nur Palladium mit einer sehr kleinen Menge Platin in das Oxim plus Amin-Extraktionssystem extrahiert, und keines der Muttermetalle außer Kupfer wird in das Anionenaustauscherharz übertragen. Kupfer bleibt im folgenden in Lösung, wie oben genauer ausgeführt. Die Erfindung bietet deshalb einen Weg, bei dem Palladium nicht nur rasch von anderen Metallen der Platingruppe und Basismetallen abgetrennt werden kann, sondern bei dem auch Palladium mit einem hohen Grad an Reinheit erhalten werden kann.

Das Anionenaustauscherharz, das verwendet werden soll, ist ein stark basisches Anionenharz, das in die Chloridform überwechselt, wenn das Palladium hindurchläuft.

Speiselösungen können stark in den Konzentrationen an Platinmetallen variieren. Die oben beschriebenen Beispiele geben die Ergebnisse an, die mit einer typischen Speiselösung erhalten werden.

Die folgenden Prozentzahlen an Gewinnung und Reinheit wurden ohne andere verfeinernde Schritte erhalten:

Pd Gewinnung:	98,0%
Pd Reinheit:	99,9%

In Fig. 1 ist die Palladiumkonzentration in der wäßrigen Phase in ppm über der Berührungszeit in Minuten aufgetragen. Es ist die Auswirkung eines Aminzusatzes auf die Ausbeute der Palladiumextraktion durch SME 529, das 10mal ausgewaschen wurde (mit 6M-HCL), aus der Produktionsflüssigkeit 8b gezeigt.

In Fig. 2 ist wiederum die Palladiumkonzentration in der wäßrigen Phase in ppm über der Berührungszeit in Minuten aufgetragen. Es ist die Verwendung von Tri-n-octylamin als Beschleuniger bei der Pd-Extraktion gezeigt.

Hierzu 2 Blatt Zeichnungen

FIG.1.

